

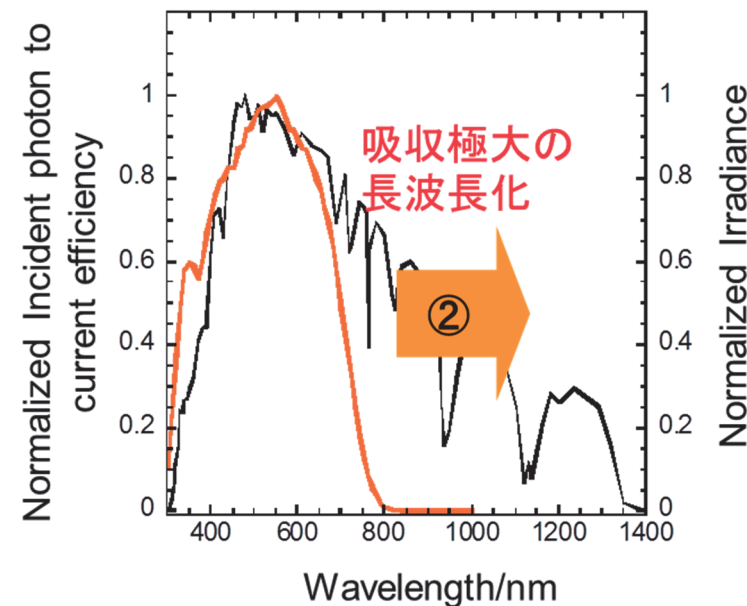
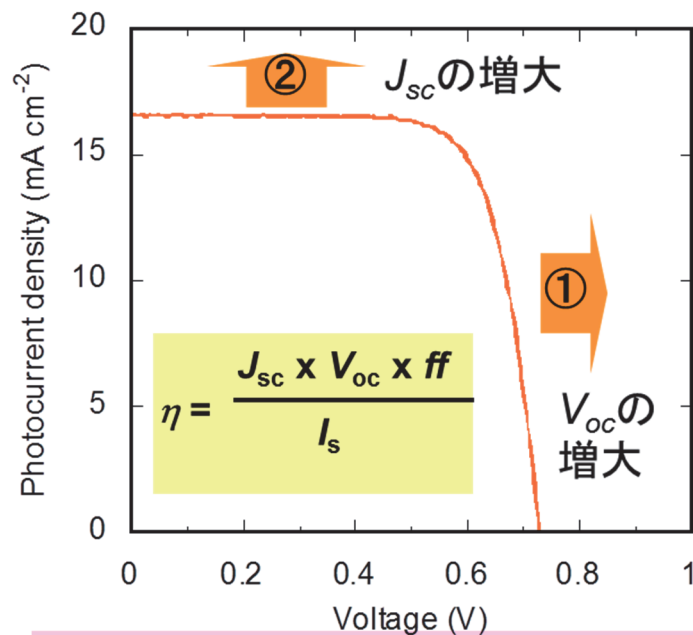
近赤外増感剤として2,6-ビス(キノリン-2-イル)ピリジン誘導体を配位子として持つルテニウム錯体を用いた色素増感太陽電池の開発

革新材料チーム 小野澤伸子、船木敬、中澤陽子、春日和行、杉原秀樹、佐山和弘

研究の目的

色素増感太陽電池用の高性能色素としての新規ルテニウム錯体の開発

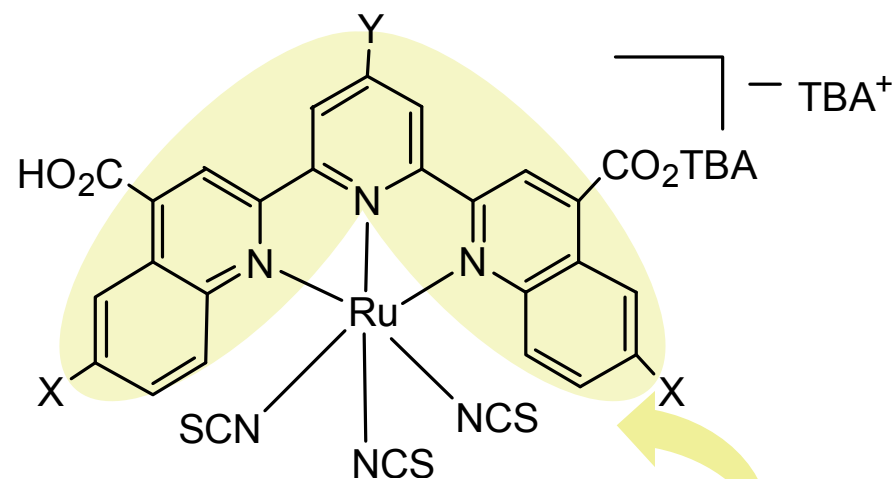
1. モル吸光係数の向上
2. 光吸収領域の長波長化



エネルギー変換効率の更なる向上の為には可視光領域から赤外光領域までの幅広い領域の光を効率よく光電変換することが出来る色素の開発が必要である。

本研究で合成したルテニウム錯体

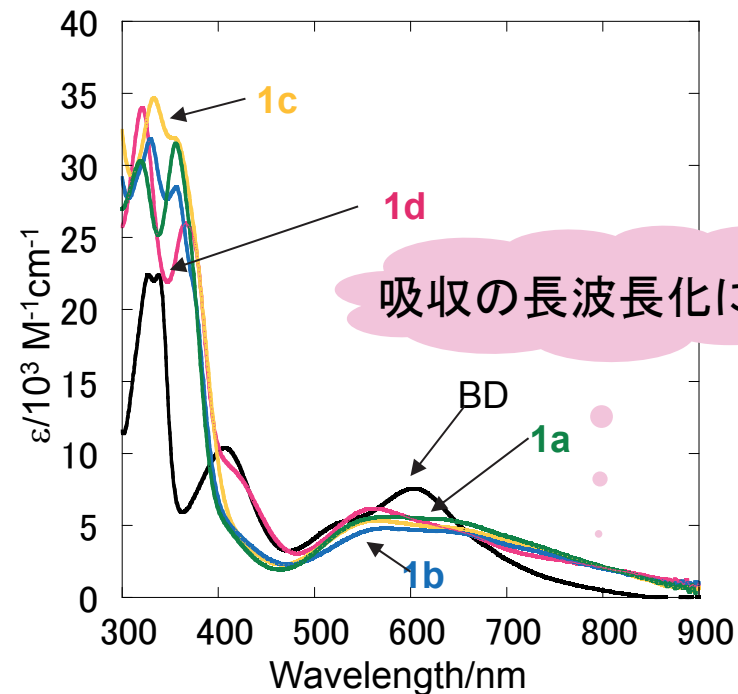
2, 6-ビス(キノリン-2-イル)ピリジルルテニウム錯体



TBA = tetrabutylammonium

π共役系の拡張により吸収領域の長波長化を目指す。

- 1a, X = Y = H
- 1b, X = Cl, Y = H
- 1c, X = Me, Y = H
- 1d, X = H, Y = COOH



メタノール中での錯体の吸収スペクトル

1a-dを用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能評価(電解質溶液: 0.5 M I₂, 2 M LiI in CH₃CN)

Complex	$J_{sc}^b/mAcm^{-2}$	V_{oc}^c/V	ff^d	$\eta^e/\%$
1a	21	0.33	0.43	3
1b	10	0.29	0.57	1.7
1c	12	0.35	0.58	2.5
1d	15	0.31	0.51	2.5
Black dye	25	0.49	0.52	6.3

近赤外光を照射した場合の電池性能

Complex	Wavelength ^a /nm	$J_{sc}/mAcm^{-2}$	V_{oc}/V	ff	$\eta_{cut}^e/\%$
1a	>720 ^b	6	0.29	0.54	2.2
	>750 ^c	4.6	0.28	0.55	1.8
	>800 ^d	2.6	0.26	0.56	1.1
Black dye	>720 ^b	4	0.46	0.69	3
	>750 ^c	2.4	0.44	0.7	1.9
	>800 ^d	0.8	0.41	0.7	0.61

近赤外光照射のみでは、**Black dye**よりも**1a**の効率が2倍、 J_{sc} が3倍高い。

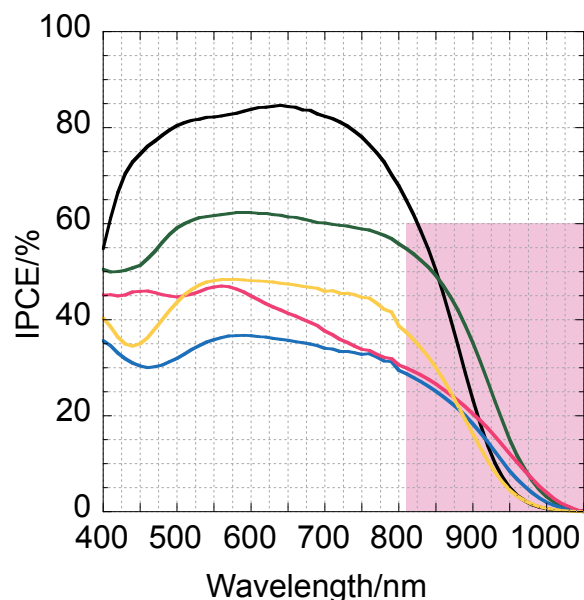
近赤外光照射のみでは**1a**は**Black dye**よりも高性能な増感色素である。

^a Wavelength of the irradiated light through cut-off filters.

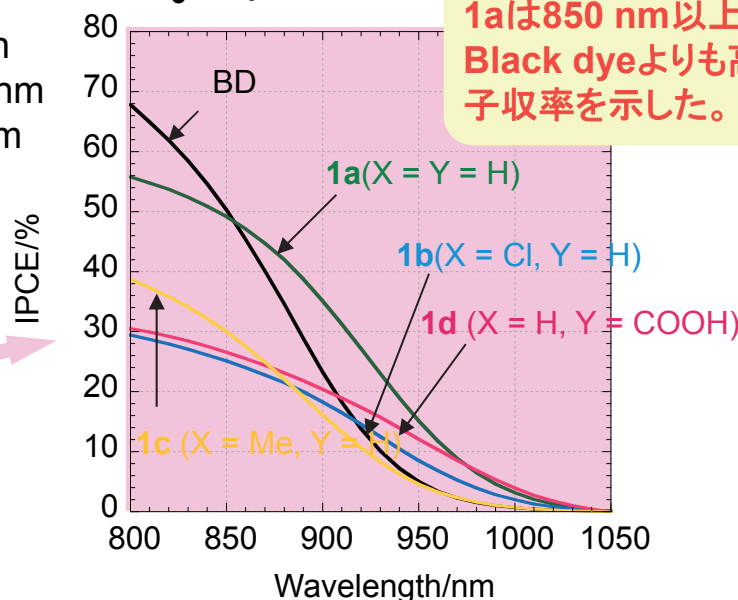
^b IR76, ^c IR80, and ^d IR85 cut-off filters (HOYA Color Filter Glass) had cut-off wavelengths under 720, 750, and 800 nm, respectively.

^e Conversion efficiency calculated from the amount of light that penetrated the cut-off filters.

IPCEスペクトル (電解質溶液: 0.5 M I₂, 2 M LiI in CH₃CN)



Expansion from 800 nm to 1050 nm region



1aは850 nm以上で Black dyeよりも高い量子収率を示した。

まとめ

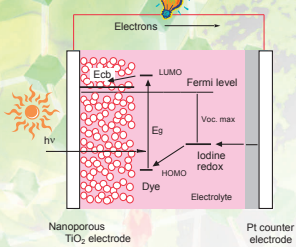
1. 広いπ共役系を有する2, 6-ジ(キノリン-2-イル)ピリジン誘導体を配位子として持つルテニウム錯体を4種合成した。
2. この新規な配位子の導入により、従来のルテニウム錯体色素に比べて吸収領域を長波長化することができた。
3. これらを用いて色素増感太陽電池を作製し、IPCEスペクトルを測定したところ、1aにおいては900 nmで35%の値を示すことを確認した。この値はルテニウム錯体としては世界最高レベルの値である。
4. 850 nm以上の近赤外光照射下で、1aはJ_{sc}がBlack dyeの約3倍、効率が約2倍を示すことを確認した。

近赤外増感剤として2,6-ビス(キノリン-2-イル)ピリジン誘導体を配位子として持つルテニウム錯体を用いた色素増感太陽電池の開発

小野澤伸子、船木敬、中澤陽子、春日和行、杉原秀樹、佐山和弘
産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 革新材料チーム

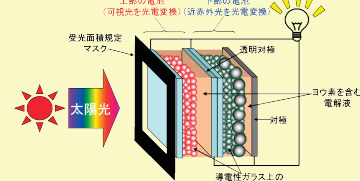
はじめに

色素増感太陽電池は高効率、低コスト、製造材料の資源的制約が少ないという利点から次世代型の太陽電池として注目されている。



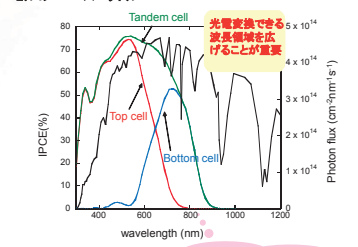
研究の目的

タンデム型色素増感太陽電池(並列)の概略図



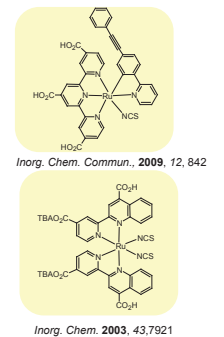
タンデム型のメリット
・飛躍的な変換効率向上の可能性。
・上部の電池、下部の電池にそれぞれ材料の特長を生かす設計が可能となる。材料探索が有利。
Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009, 94, 297.

太陽光スペクトル(AM 1.5, 100 mWcm⁻²) 上部、下部、タンデムセルのIPCEスペクトル。



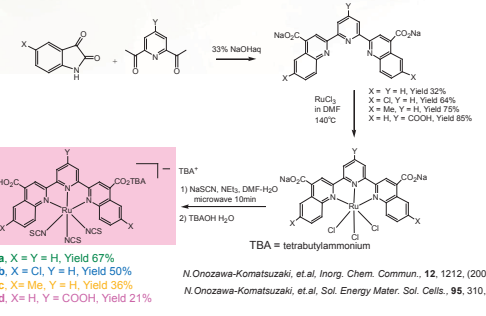
光電変換できる波長領域を広げることが重要
900nm以上の長波長領域を光電変換できる余地あり。
近赤外光領域の光を効率よく光電変換できる新規色素の開発によって、変換効率の大幅な向上が期待できる。

当グループでこれまでに合成した近赤外色素の例

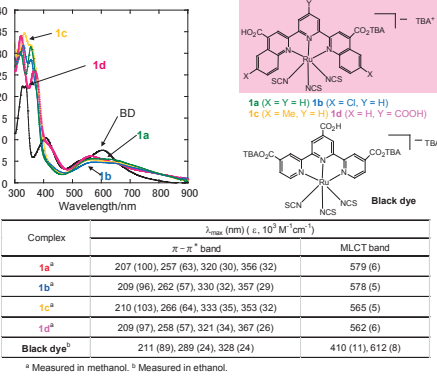


合成

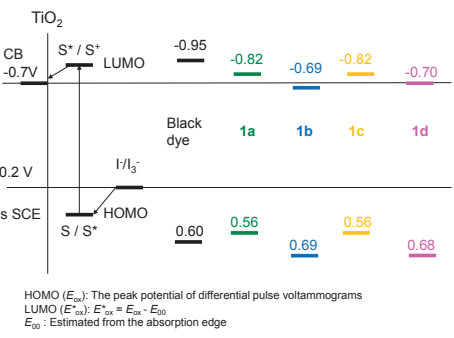
2,6-ビス(キノリン-2-イル)ピリジン誘導体の合成



吸収スペクトル



エネルギーレベル



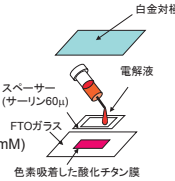
色素増感太陽電池の作製方法

酸化チタン膜
大きさの異なる二種類の粒子を使用 (~25 nm + ~300 nm)
面積: 0.25 cm², 膜厚: 36 μm

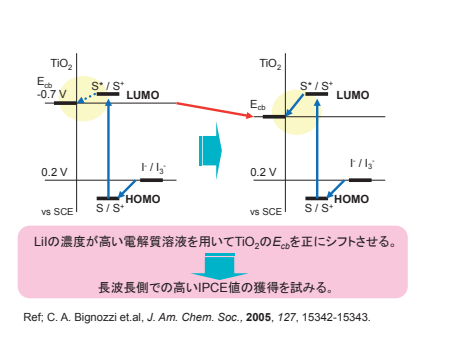
電解質溶液(アゼトニル溶液)
E2: 0.5 M ヨウ素, 2.0 M ヨウ化リチウム

酸化チタン電極への色素吸着
酸化チタン膜を500 °Cで1時間焼成した後、0.2 mMの色素溶液(1a, b; メタノール、Black dye; エタノール)に22時間浸漬
会合抑制剤としてデオキシコロール酸を添加(20 mM)

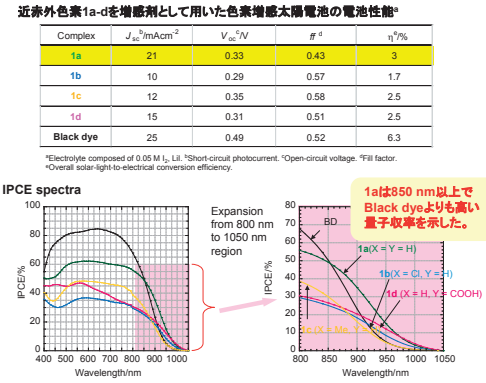
評価
封止セル
ソーラーシミュレーター
(AM1.5, 100 mW cm⁻²)を用いて評価



電解質溶液の検討



電池性能とIPCEスペクトル



近赤外光領域における電池性能

近赤外光を照射した場合の電池性能(電解質溶液: E2)

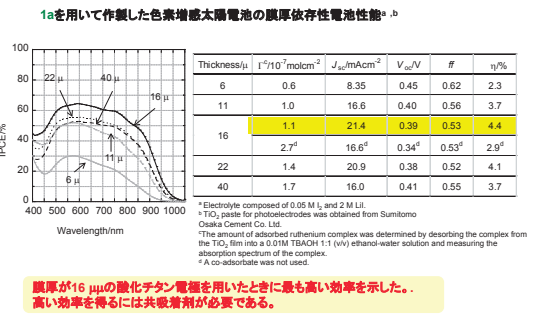
近赤外光照射のみでは、Black dyeよりも1aの効率が2倍、J_{sc}が5倍高い。

Complex	Wavelength ^a /nm	J _{sc} /mAcm ⁻²	V _{oc} /V	ff	η _{sc} ^b %
1a	>720 ^b	6	0.29	0.54	2.2
	>750 ^c	4.6	0.28	0.55	1.8
	>800 ^d	2.6	0.26	0.56	1.1
Black dye	>720 ^b	4	0.46	0.69	3
	>750 ^c	2.4	0.44	0.7	1.9
	>800 ^d	0.8	0.41	0.7	0.61

^aWavelength of the irradiated light through cut-off filters.
^bIR76, ^cIR60, and ^dIR85 cut-off filters (HOYA Color Filter Glass) had cut-off wavelengths under 720, 750, and 800 nm, respectively.
^eConversion efficiency calculated from the amount of light that penetrated the cut-off filters.

近赤外光照射のみでは1aはBlack dyeよりも高性能な増感色素である。

電池性能の膜厚依存性



まとめ

- 広いπ共役系を有する2,6-ジ(キノリン-2-イル)ピリジン誘導体を配位子として持つルテニウム錯体を4種合成した。
- この新規な配位子の導入により、従来のルテニウム錯体色素に比べて吸収領域を長波長化することができた。
- これを用いて色素増感太陽電池を作製し、IPCEスペクトルを測定したところ、1aにおいては900 nmで35%の値を示すことを確認した。この値はルテニウム錯体としては世界最高レベルの値である。
- 850 nm以上の近赤外光照射下で、1aがJ_{sc}がBlack dyeの約3倍、効率が約2倍を示すことを確認した。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより、助成を受けたものである。